Bestimmung der Dissoziationswärme von Quecksilbermolekülen aus den Bandenspektren des Quecksilberdampfes

Von

Erich Koernicke

in Göttingen

Verlagsbuchhandlung Julius Springer in Berlin

1 9 2 5

Angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 1925.

Referent: Herr Professor Dr. J. Franck.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für Physik", Band 33.

Bestimmung der Dissoziationswärme von Quecksilbermolekülen aus den Bandenspektren des Quecksilberdampfes[1]).

Von **Erich Koernicke** in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1925.)

Die Quecksilberbande bei 2540 Å wird bei nicht zu hohen Drucken als echte Molekülbande erkannt und dem Hg_2 zugeschrieben. Aus der Stärke dieser Hg_2-Absorptionsbande bei verschiedenen Drucken und Temperaturen wird die Wärmetönung der Dissoziationsarbeit bestimmt zu 1,4 kcal, dabei dient die Stärke der Absorption des Lichtes als relatives Maß der Molekelzahl.

Das Verhalten der spezifischen Wärmen der einatomigen Gase führte bei diesen zu einer Bestätigung der klassischen kinetischen Theorie. Sie verlangt für das Verhältnis c_p/c_v den konstanten Wert 1,66..., der von Kundt und Warburg durch ihre klassischen Messungen am Hg-Dampf genau bestätigt wurde. Die Einatomigkeit des Hg-Dampfes ergab sich weiter aus Dichtemessungen, wie sie z. B. von Wartenberg durchgeführt hat. Nun sind seit langer Zeit im Hg-Dampf Bandenspektren beobachtet worden, die nur Molekülen zugeschrieben werden können. Zum Teil haben sich dieselben durch Quecksilberverbindungen erklären lassen, wenn sich im Gase die nötigen Verunreinigungen befanden. So schrieb z. B. einige von Eder und Valenta und von Stark beobachtete Quecksilberbanden zuerst Hulthén[2]) dem NHg zu, Kratzer[3]) konnte später zeigen, daß dieselben dem HgH zuzuordnen sind. Nicht zu verwechseln mit diesen Spektren sind jedoch Absorptionsbanden, die sich auch im kalten Hg-Dampf nachweisen lassen und immer ganz unabhängig vom Reinheitsgrade des Dampfes auftreten und sich an die Linien des Linienspektrums in Form bandenartiger unauflösbarer Schwänze anlagern. Hier taucht die Schwierigkeit auf, wie diese zu deuten sind. Franck und Grotrian[4]) haben zuerst angegeben, daß es sich hier um Hg_2-Moleküle handeln könnte. Ihre Existenz wird nicht ausgeschlossen durch die oben angeführten Beobachtungen, z. B. schließt von Wartenberg aus Dichtemessungen, daß, wenn Moleküle da sind, der Dissoziationsgrad bei einer Atmosphäre und Zimmertemperatur größer als 0,99 sein muß. Die

[1]) Göttinger Dissertation.
[2]) Hulthén, ZS. f. Phys. **11**, 284, 1922.
[3]) Kratzer, ZS. f. Phys. **23**, 298, 1924.
[4]) J. Franck und W. Grotrian, ebenda **4**, 89, 1921.

Hypothese von Hg_2-Molekülen erklärt gleichzeitig die asymmetrische Verbreiterung der beiden Linien 2536,7 Å und 1849 Å, die nicht durch Starkeffekt entstehen kann, da derselbe bei diesen Spektrallinien viel zu schwach ist. Die Deutung ist gelegen in der Verschmelzung der Absorptionslinien mit Banden, die wegen ihrer kleinen Rotationsquanten nicht auflösbar und nach den langen Wellenlängen hin abschattiert sind. Auffällig ist dann, daß sich die Bandenspektra an die Absorptionslinien der Atome anschließen, was nichts anderes heißt, als daß die Elektronensprünge im Molekül und Atom praktisch dieselben sind. Im Sinne von Franck und Grotrian hat man daraus zu schließen, daß bei lockerer Bindung von Atomen zu Molekülen die Elektronensprünge an einem der Partner des Moleküles nicht geändert werden. Hierfür sprechen auch analoge Spektren bei den meisten Metalldämpfen, die dann ebenfalls auf Zusammenschluß der Atome zu lockeren Molekülen geschoben werden. Besonders erwähnt werden soll, daß die ursprüngliche Deutung von Franck und Grotrian, daß solche lockeren Moleküle nur auftreten beim Zusammentritt angeregter Hg-Atome mit normalen, sich nicht hat aufrecht erhalten lassen. Auch im kalten Quecksilberdampf, der nicht durch Licht angeregt ist, findet sich, wie die Autoren in einer späteren Arbeit gezeigt haben, immer eine Anzahl von Molekülen. Wie in dieser Arbeit[1]) dargelegt wurde, läßt sich aus der Stärke der Bandenabsorption bei verschiedenen Drucken und Temperaturen auch die Wärmetönung der Dissoziationsarbeit berechnen. Es wurde speziell die Bande bei 2540 Å untersucht und festgestellt, daß sie im überhitzten Quecksilberdampf allmählig verschwindet, hieraus ließ sich eine Dissoziationswärme von ungefähr einer Kilokalorie ermitteln. Da die Messungen nur qualitativ waren und überdies die Berechnungsmethode der Dissoziationswärme wegen Benutzung von Näherungsformeln recht ungenau war, wird in der vorliegenden Arbeit dasselbe Problem noch einmal mit größerer experimenteller und theoretischer Genauigkeit durchgeführt.

Wie erwähnt, handelt es sich um die Bandenabsorption bei 2539,4 Å, die in Abhängigkeit von Druck und Temperatur untersucht werden soll. Das Verhalten dieser Bande und der daneben befindlichen Linie 2536,7 Å [$1S - 2p_3$] des Hg-Atoms ist mit wachsendem Druck des Quecksilberdampfes schon frühzeitig von Stark und Wood studiert worden. Stark beobachtete unter geeigneten Versuchsbedingungen ein kompliziertes Bandenspektrum, in das 2536,7 Å eingebaut war,

[1]) J. Franck und W. Grotian, ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922.

während Wood und andere zeigen konnten, daß die Linie 2536,7 Å mit wachsendem Druck mit der Bande 2540 Å verschmilzt. Bei weiter zunehmendem Druck breitet sich die Bande dann immer weiter nach wachsenden Wellenlängen hin aus, so daß schließlich die Absorption in dieser Gegend bei Druck von etwa 10 Atmosphären sich über ein Bereich von etwa 500 Angströmeinheiten erstreckt. Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, ist es unmöglich, diese bei hohen Drucken entstehende Ausdehnung des Absorptionsspektrums nur durch die Annahme von lockeren Hg_2-Verbindungen zu deuten, denn man müßte diesen dazu eine Dissoziationsarbeit von etwa 20 Kilokalorien zuschreiben, was nach dem obengenannten Resultate unmöglich ist. Es muß deshalb bei hohen Drucken noch etwas Neues hinzukommen. Born und Franck vermuten, wie in einer unterdes erschienenen Arbeit[1]) näher ausgeführt ist, ein echt kontinuierliches Spektrum, das sich an das hier behandelte Bandenspektrum anschließt, und das als Quasimolekülspektrum (absorbiert von Atomen im Zustand des Zusammenstoßes) bezeichnet wird. Daß die Linie 1849 Å des Quecksilbers ein gleiches Verhalten zeigt, folgt aus Absorptionsversuchen von Wood, Mac Lennan und anderen. Die Berechtigung, die Bande bei 2540 Å trotz der Unauflösbarkeit bei nicht zu hohen Drucken als echte Molekülbande zu betrachten, gibt der Vergleich mit anderen Linien des Hg sowie mit dem Verhalten[2]) anderer einatomiger Substanzen Na, Ka, Zn, Cd, Ca, die alle an die starken Emissions- und Absorptionslinien anschließende Banden zeigen, die unter gewissen Bedingungen[3]) auch auflösbar sind und echte Bandenstruktur zeigen. Will man nun die Bande bei 2540 Å getrennt von der Linie 2536,7 Å studieren, so muß man bei geeigneten Drucken arbeiten, die sich um ungefähr 20 mm Hg-Druck herum bewegen, dann erhält man sowohl die Bande wie die Linie in Absorption gut entwickelt, aber getrennt voneinander. Für einen solchen Zustand ist auch die Wellenlängenmessung der Kante der Bande, nämlich $\lambda = 2539{,}4$ Å ausgeführt worden. Da nach den genannten Erfahrungen bei Hg und anderen Metallen die Atomlinien selbst Nullinien der Bandenspektra zu sein scheinen, so wird man die Annahme machen dürfen, daß unter den genannten Bedingungen der Wellenlängenabstand 2536,7 Å — 2539,4 Å ungefähr einem Schwingungsquant des Hg_2-Moleküls entspricht. Wenn das aus dieser Differenz berechnete Schwingungsquant auch nicht genau sein kann, da nicht gesagt ist, daß

[1]) M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.
[2]) W. Gerlach, Phys. ZS. **24**, 467, 1923.
[3]) Jewell, Astrophys. Journ. **3**, 53, 1898.

die Nullinie der Schwingung an der Kante liegen muß, so ist es doch interessant, das aus dieser Differenz berechnete Schwingungsquant zu vergleichen mit dem Schwingungsquant, das sich aus dem Schwingungsrotationsspektrum des Quecksilberdampfes ergibt. Nach Franck und Grotrian sollen die ultraroten Banden, die Rubens und v. Baeyer in der Quecksilberlampe beobachtet haben, das Schwingungsrotationsspektrum des durch Anregung heteropolar gewordenen Hg_2-Moleküles darstellen. Legt man die neuesten Werte 324 μ und 210 μ von Rubens für die beobachteten Maxima zugrunde, so ergibt sich das Schwingungsquant als arithmetisches Mittel zwischen diesen beiden zu $\nu = 1{,}12 \cdot 10^{12}$/sec, während sich aus der Differenz der Wellenlängen 2536,7 Å und 2539,4 Å ein $\nu = 1{,}26 \cdot 10^{12}$/sec berechnet. Die gute Übereinstimmung spricht sehr für die Berechtigung der Annahme, daß die Bande bei 2540 Å dem Hg_2 zugeschrieben werden darf. Um aus der Stärke ihres Erscheinens auf die Dissoziationsarbeit von Hg_2 schließen zu dürfen, wurde eine Versuchsanordnung benutzt, die der von Franck und Grotrian im Prinzip gleicht.

Für die Absorptionsuntersuchungen war eine intensive Strahlungsquelle nötig, die eine gute Schwärzung bis 2300 Å lieferte. Es wurde eine mit Quarzfenster versehene starke Glühlampe[1]) nach Gehlhoff benutzt in der Form, wie sie auch schon Franck und Grotrian verwandt haben. Als Glühkörper dienten nach einigen Versuchen Tantalbänder (0,1 mm dick, 2 mm breit und 3 cm lang). Dabei genügte die Lebensdauer eines Tantalbandes, um eine ausreichende und für sieben Aufnahmen sich gleichbleibende Schwärzung in dem zu untersuchenden Spektralgebiet zu erreichen. Das Licht gelangte aus der Lampe durch eine Linse in ein zylindrisches Gefäß aus durchsichtigem Quarz von 10 cm Länge mit an beiden Enden plane geschliffenen Quarzplatten. In der Zylindermitte war ein Quarzrohr angesetzt, welches parallel der Zylinderachse verlief und in seiner Mitte rechtwinklich gebogen war. Das Gefäß wurde gut evakuiert und mit reichlich Hg als Bodenkörper abgeschmolzen. Das durchsichtige Zylindergefäß befand sich in der Mitte eines großen elektrischen Ofens, das Ansatzrohr lag dicht über dem Boden des mit Quarzplatten an beiden Seiten verschlossenen Ofens, ging in seiner rechtwinkligen Biegung aus dem großen Ofen heraus in einen zweiten kleineren Ofen, in diesem Teile befand sich das flüssige Hg. Das zwischen beiden Öfen befindliche Stück des Quarzrohres konnte durch aufgelegte

[1]) Lampe nach G. Gehlhoff, ZS. f. techn. Phys. **1**, 224, 1920.

Drahtwicklung, die in beide Öfen hineinreichte, erhitzt werden. Als Spektrograph kam ein von der Firma Fuess, Steglitz, gebautes großes Modell zur Verwendung mit einem Quarzflußspatachromat als Objektivlinse und einer Quarzlinse für die Kamera. Die Dispersion des Apparates betrug für die Bandengegend etwa 4 Å = 0,2 mm. Zur Temperaturmessung des großen Ofens wurde ein Platinwiderstandsthermometer, für die des kleinen ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement benutzt. Die zu messenden Temperaturen lagen für den kleinen Ofen zwischen 200° und 250° C, während der große noch bis 1000° absolut benutzt wurde. Die Meßgenauigkeit der Temperatur betrug $\pm$ 1° bzw. $\pm$ 5°. Als Fixpunkte wurden bei der Eichung der Instrumente der Gefrier- und Siedepunkt des Wassers, die Schmelzpunkte von Sn 231,8°; Pb 327,4°; Zn 419,4° und Al 658° C zugrunde gelegt. Das Thermoelement wurde direkt auf dem Quarzrohr eingekittet, an der Stelle, wo sich das flüssige Quecksilber befand, wobei der Gips als äußere Hülle ein Metallrohr zur besseren Wärmeleitung erhielt. Mit dieser Apparatur wurden die Versuche durchgeführt; ehe wir jedoch zu den Ergebnissen kommen, soll näher auf das Dissoziationsgleichgewicht unter verschiedenen Bedingungen eingegangen werden.

Besteht ein Gas aus verschiedenen Komponenten, die chemisch miteinander reagieren können, so daß bei einer bestimmten Temperatur m Mole eines Stoffes A mit n Molen des Stoffes B zusammentreten, um q Mole des Stoffes C zu bilden, so besteht in dem Gemisch dieser Stoffe ein Gleichgewicht, das nach dem Gesetz der chemischen Massenwirkung sich äußert durch das konstante Verhältnis des Produktes der Konzentrationen der Stoffe A und B, dividiert durch die Konzentration des Stoffes C, wo noch als Exponenten m, n und q auftreten; es ist

$$\frac{[A]^m \cdot [B]^n}{[C]^q} = K_c, \tag{1}$$

hier bedeuten die eckigen Klammern Konzentrationen der in diesen stehenden Stoffe. Nimmt man an Stelle der Konzentrationen Partialdrucke, so ist

$$\frac{(p_A)^m \cdot (p_B)^n}{(p_C)^q} = K_p. \tag{2}$$

Den Zusammenhang zwischen K_c und K_p erhalten wir aus der Gasgleichung:

$$K_p = K_c \, (R \, . \, T)^{(m+n-q)}. \tag{3}$$

Für die Dissoziation von 1 Mol Hg_2 in 2 Mole Hg wird $m = n = q = 1$; und $p_A = p_B$; also

$$K_p = \frac{p_{Hg}^2}{p_{Hg_2}}. \tag{4}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten erhalten wir durch Einsetzen der Partialdrucke, wie sie sich aus der Gasgleichung ergeben, zu

$$p_{Hg} = \frac{n_{Hg}}{N} \cdot \frac{RT}{V}; \qquad p_{Hg_2} = \frac{n_{Hg_2}}{N} \cdot \frac{RT}{V}. \tag{5}$$

Es bedeuten hier: V das Gesamtvolumen, N die Loschmidtsche Zahl pro Mol, T absolute Temperatur, R Gaskonssante, n_{Hg} und n_{Hg_2} die Anzahl Atome und Moleküle in V.

$$K_p = \frac{p^2_{Hg}}{p_{Hg_2}} = \frac{n^2_{Hg}}{n_{Hg_2}} \cdot \frac{RT}{N.V}. \tag{6}$$

Für den Gesamtdruck P gilt:

$$P.v_{mol} = RT,$$

wobei das Molvolumen v_{mol} mit den Molekelzahlen so zusammenhängt:

$$\frac{v_{mol}}{V} = \frac{N}{n_{Hg} + n_{Hg_2}},$$

hier kann man wegen des hohen Dissoziationsgrades n_{Hg_2} neben n_{Hg} streichen, also

$$v_{mol} = \frac{V.N}{n_{Hg}}$$

setzen, somit wird:

$$\frac{P.V.N}{n_{Hg}} = R.T; \quad n_{Hg} = N \cdot P \cdot \frac{V}{RT} \tag{7}$$

und

$$K_p = \frac{N}{n_{Hg_2}} \frac{P^2.V}{R.T}. \tag{8}$$

Den Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten mit der Wärmetönung U eines Prozesses liefert uns die von van't Hoff zuerst abgeleitete Beziehung

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{U}{RT^2}. \tag{9}$$

Sie charakterisiert das Dissoziationsgleichgewicht vollständig. Bei mehratomigen Gasen ist U von der Temperatur abhängig und durch den Gang der spezifischen Wärmen auszudrücken. So liefert die Integration der Gleichung (9) auf der rechten Seite den konstanten, von der Temperatur unabhängigen Wert U_0, die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt, ferner ein Glied, in dem die algebraische Summe der spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer auftritt, und eine Integrationskonstante, die nach dem Nernstschen Wärmetheorem die Summe der sogenannten chemischen Konstanten der Reaktionsteilnehmer ist.

$$\ln K_p = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\Sigma \nu c_p}{R} \ln T + \Sigma \nu C.$$

Für den Fall des Quecksilbers sind die spezifischen Wärmen bekannt, es ist nämlich für

$$\mathrm{Hg}: \begin{matrix} c_v = {}^3/_2 R, \\ c_p = {}^5/_2 R, \end{matrix} \qquad \mathrm{Hg_2}: \begin{matrix} c_v = (3 + {}^1/_2) R, \\ c_p = {}^9/_2 R, \end{matrix}$$

und

$$\Sigma \nu c_p = 2 c_{\mathrm{Hg}} - c_{\mathrm{Hg_2}} = {}^1/_2 R.$$

Beim Hg_2 ist damit zu rechnen, daß bei den benutzten Temperaturen von 200° C und mehr die Schwingung der Atome im Molekül gegeneinander angeregt ist, was nach dem früher Gesagten im Einklang steht mit dem kleinen zu erwartenden Schwingungsquantum. Die chemischen Konstanten könnte man, wie es die Quantentheorie lehrt, berechnen, bei einatomigen Gasen aus allgemeinen Konstanten und dem Atomgewicht, bei zweiatomigen aus ebendenselben, dem Trägheitsmoment des Moleküls und der Schwingung der Atome im Molekül gegeneinander. Die mangelhafte Kenntnis des Trägheitsmoments beim Hg_2 bringt eine gewisse Unsicherheit des $\Sigma \nu C$ mit sich. Wie es sich jedoch später zeigen wird, darf man $\Sigma \nu C$ als Unbekannte führen, da sie sich mit einer anderen, die man nicht umgehen kann, zusammennehmen läßt, so daß ihr Fehlen keinen Einfluß auf das gewünschte Resultat hat. Die Gleichung (10)

$$\ln K_p = \ln \frac{N}{n_{\mathrm{Hg_2}}} \frac{P^2 . V}{R . T} = - \frac{U_0}{RT} + \frac{1}{2} \ln T + \Sigma \nu C, \qquad (10)$$

wird durch Einführung Briggscher Logarithmen und Zusammenfassen zu

$$\log \frac{V}{C'} \cdot \frac{N}{R} + \frac{U_0}{\varepsilon . R . T} + \log \frac{P^2}{n T^{3/2}} = 0 \qquad (11)$$

oder

$$x + y . b + l = 0. \qquad (12)$$

Hierin sind:

$$\varepsilon = \log e; \quad y = U_0; \quad b = \frac{1}{\varepsilon R T}.$$

Die Unbekannte x setzt sich zusammen aus den festen, unbekannten Werten V des Gasvolumens, der chemischen Konstanten C' und dem bekannten Werte R/N; x interessiert uns wenig. Die Unbekannte y ist unser Ziel. T wird gemessen, so ist b von bekannten Werten gebildet. Der Dampfdruck P wird aus einer Dampfdrucktabelle entnommen für die gemessenen Temperaturen T. Die Anzahl Hg_2-Moleküle n im Gesamtvolumen V können wir bis auf einen konstanten Faktor, den wir mit C' in x zusammenfassen können, aus den Bandenspektren entnehmen, so ist l auch bekannt. Zur Bestimmung von n wollen wir nach dem Beerschen Gesetze annehmen, daß die Absorption proportional der Anzahl im

Absorptionsgefäß vorhandener Moleküle ist. In Formeln ausgedrückt bedeutet das:

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= J_0 \cdot e^{-k \cdot d \cdot n}; \\ n &= \ln \frac{J_0}{J_1} : (d \cdot k) = \frac{\log J_0/J_1}{\varepsilon \cdot d \cdot k}; \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

hier bedeuten J_0 die Intensität des auffallenden, J_1 die Intensität des durchgetretenen Lichtes, k eine Absorptionskonstante, d die Schichtdicke, n die Dichte des Gases oder hier für unseren Fall die Anzahl der Moleküle. Die Stärke der Absorption des Lichtes innerhalb der Bande dient uns dann als relatives Maß der Molekelzahl bei Variation von P und T. Franck und Grotrian waren im Prinzip in gleicher Weise vorgegangen, indem sie die Abnahme der Stärke der Bande bei konstantem Drucke und Steigerung der Temperatur feststellten. Hier dagegen sollte versucht werden, in zwei verschiedenen Gaszuständen, einmal in gesättigtem Dampfe und dann in überhitzten Banden möglichst gleicher Absorption zu erhalten. Der hierdurch gewonnene Vorteil ist der, daß man sich auf das Beersche Gesetz nicht soweit zu stützen hat, wie es Franck und Grotrian taten, vielmehr muß man nur annehmen, daß die gleiche Anzahl von Molekülen bei verschiedener Temperatur und Druck die gleiche Absorption zeigt. Auch das wird nicht streng richtig sein, da mit wachsender Temperatur eine Verbreiterung und Strukturänderung der Bande auftritt, die sich aus der Zunahme der Rotationsquanten erklärt. Der hierdurch entstehende Fehler wurde möglichst ausgeschaltet, indem man nicht auf gleiche Form der Absorptionsbanden einstellte, sondern auf die gleiche im Spektralbereich der Bande absorbierte Lichtenergie. Hierbei hat man besonders darauf zu achten, daß die Bande so schmal bleibt, daß sie möglichst wenig durch das benachbarte Absorptionsgebiet der Linie 2536,7 Å gestört wird. Ein weiterer Fehler könnte dadurch zustande kommen, daß wir uns bei der Schwärzung der photographischen Platte in einem Gebiet befinden, das eine Änderung der Molekelzahl nicht genug herausheben würde. Daher wurde festgestellt, ob die erreichten Schwärzungen im Gebiet des geradlinigen Anstieges der Schwärzungskurve lagen, wo die Zunahme der Schwärzung proportional der Zunahme des Logarithmus der Lichtmenge ist. Das geschah, indem auf denselben photographischen Platten unter Benutzung des gleichen Spektrographen bei weitem Spalt Intensitätsmarken gedruckt wurden, wobei das Bild der Linie 2536,7 Å in der Breite vom 1 mm verwendet wurde. Eine Hg-Lampe diente nach einstündigem Brennen bei konstanter Spannung einer Akkumulatorenbatterie von 220 Volt als Lichtquelle, im Strahlengang

befand sich ein verstellbarer rotierender Sektor [1]). Mit diesem ließen sich bei einer Tourenzahl von 120 pro Minute und Belichtungsdauer von $^1/_2$ Minute mehr als sechs um den Faktor zwei verschiedene Lichtintensitäten herstellen. Die Intensitätsmarken lagen auf einer Platte dicht untereinander und wurden mit einem Hartmannschen [2]) Mikrophotometer ausphotometriert. Ein Schwärzungsmaß stand in der Hartmannschen Intensitätsskale Nr. 23 zur Verfügung. Als Beispiel bringen wir eine so gewonnene Schwärzungskurve. In der Fig. 1 bedeutet die obere Kurve die Fortsetzung der unteren. Die Marke zeigt ungefähr die von uns im Gebiet des Bandenspektrums verwendete kontinuierliche Schwärzung an. Hiermit ist die oben gestellte Forderung erfüllt. Um die Fehler, welche die örtliche Inkonstanz der photographischen Platten [Agfa-Ultra-Spezial] mit sich bringt, nach Möglichkeit auszumerzen, wurden die miteinander zu vergleichenden Aufnahmen nur auf einer Platte dicht nebeneinander aufgenommen. Dieser Fehler und der sich beim Ausphotometrieren ergebende sind jedoch klein im Vergleich zu dem mit der obenerwähnten Temperaturverbreiterung der Bande im Zusammenhang stehenden. Der Versuch ging dann folgendermaßen vor sich.

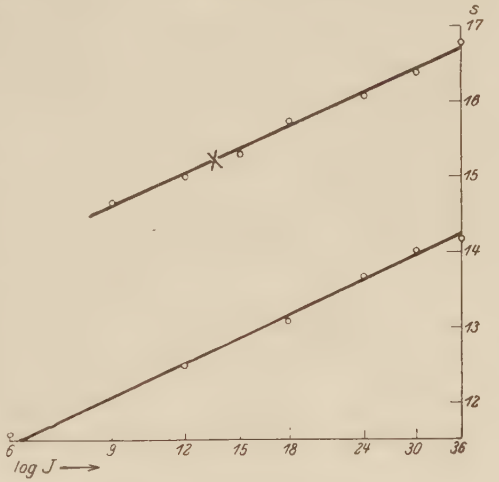

Fig. 1. Schwärzungskurven.

Die ersten drei Aufnahmen wurden jedesmal bei Sättigungsdruck des Hg gemacht. Die beiden Öfen befanden sich hier auf gleicher Temperatur, die einzelnen Aufnahmen unterschieden sich durch eine Temperaturdifferenz von 5^0. Die Dampfdrucke wurden dann, wie schon erwähnt, einer Dampfdrucktabelle [3]) entnommen. Das Einrichten der gleichen Temperatur in beiden Öfen nahm so viel Zeit in Anspruch, daß man mit einem eingetretenen Gleichgewicht im Absorptionsgefäß rechnen durfte. Die einzelnen Aufnahmen hatten eine Belichtungszeit von 1,5 Minuten,

[1]) A. O. Weber, Ann d. Phys. **45**, 801, 1914.
[2]) J. Hartmann, ZS. f. Instrkde. **19**, 98, 1899.
[3]) M. Kundsen, Ann. d. Phys. **29**, 193, 1909.

die jedoch jedesmal in der Mitte durch eine Pause unterbrochen wurde, um die Temperatur möglichst gut nachzuregulieren und ferner den stark belasteten Glühdraht der Lampe in nicht zu schlechtem Vakuum zu brennen. (Die Lampe befand sich dauernd an der Pumpe.) Bei den letzten vier Aufnahmen wurde mit überhitztem Dampfe gearbeitet. Dazu befand sich der große Ofen auf 1000° abs. bei allen Aufnahmen, der kleine Ofen auf niederer Temperatur, die unter den einzelnen Aufnahmen wieder 5° Differenz hatte und für den Quecksilberdampfdruck im Absorptionsgefäß bestimmend war. In dieser Weise wurde eine große Reihe Aufnahmen gemacht. Erforderlich war es jedoch, daß bei einer Reihe (7) Aufnahmen immer dasselbe Tantalband als Lichtquelle verwendet wurde, weil bei einem neu eingezogenen die hiermit erreichte Intensität von der früheren verschieden war. Bei Wiederholung derselben Aufnahmen an verschiedenen Tagen mit demselben Tantalband zeigte sich eine sehr weitgehende Übereinstimmung in den bei der Ausphotometrierung der Banden erhaltenen Registrierkurven; erforderlich war aber hierzu ein möglichst gutes Halten der Temperatur während der Belichtungszeit. Das Ausphotometrieren der Banden ließ sich mit dem vorhandenen Hartmannschen Mikrophotometer nicht erreichen und wurde im Hamburger Physikalischen Institut von Herrn Dr. Blunk mit dem Kochschen Photometer freundlicher Weise für uns besorgt, wofür wir auch hier unseren herzlichen Dank sagen möchten. Von der Zahl der gemachten Aufnahmen ist von den das Resultat bestimmenden sieben die Photometerkurve Nr. 2 in der Fig. 2 hier wiedergegeben. Zur Ausmessung der Registrierkurven erfolgte ihre Übertragung von den Glasplatten auf Koordinatenpapier. Durch Übereinanderlegen der durchsichtigen Glasplatten fiel es nicht schwer, die Linie 2536,7 Å zu rekonstruieren und eine Schwärzung einzuzeichnen, die ohne das Auftreten der Bande vorhanden wäre (siehe Fig. 2). Man erhält so gleichzeitig den örtlichen Anfang und das Ende der Bande, durch die zwei senkrechte Linien gezogen wurden. Die untere horizontale Linie ist Nullinie für die Schwärzung. Die Intensität des Lichtes, das im fraglichen Spektralbereich die Platte erreicht hätte, wenn keine Bande vorhanden wäre, muß nun im Zusammenhang stehen mit dem

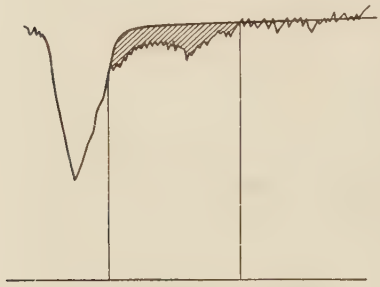

Fig. 2. Photometerkurve (ungefähr natürliche Größe).

Flächeninhalt, der gebildet ist von der Nullinie der Schwärzung, den beiden eingezeichneten Vertikallinien, der eingezeichneten maximalen Schwärzungslinie und einem Stücke der Linie 2536,7 Å. Durch die Bandenabsorption wird das Licht geschwächt; seine Intensität wird dann durch den Flächeninhalt charakterisiert, der durch die Nullinie, die beiden Senkrechten und die wirklich gemessene Photometerkurve der Bande begrenzt wird. Um den Zusammenhang zwischen Lichtmenge und zugehörigem Flächeninhalt angeben zu können, muß beachtet werden, daß das Kochsche Photometer nicht Lichtintensitäten, sondern Schwärzungen registriert. Im Bereich der normalen Schwärzung liegen die entsprechenden Ausschläge des Photometers auf einer Geraden, wenn man als Ordinate die Logarithmen der Lichtmengen aufträgt. Für unseren Fall ergibt sich also für die Differenz der beiden genannten Flächeninhalte (in Kurve Nr. 2 gestrichelt) die bis auf einen konstanten Faktor δ bestimmte Differenz der Logarithmen der entsprechenden Lichtmengen. Der schraffierte Flächeninhalt ist also ein Maß für n oder für die Anzahl der jeweils vorhandenen Moleküle. Bezeichnen wir die beiden Flächeninhalte mit F_0 und F_1, so ist

$$F_0 - F_1 = \delta (\log J_0 - \log J_1); \tag{14}$$

nach Einsetzen in Gleichung (13) erhalten wir

$$n = \frac{\log J_0/J_1}{\varepsilon \,.\, d \,.\, k} = \frac{F_0 - F_1}{\varepsilon \,.\, d \,.\, k \,.\, \delta} = \frac{F_0 - F_1}{\zeta}. \tag{15}$$

ζ setzt sich zusammen aus dem Produkt unbekannter Konstanten. Beim Einsetzen des Wertes n aus Gleichung (15) in die Gleichung (11) nimmt man ζ mit in den aus Unbekannten gebildeten Wert des ersten Logarithmus und erhält so

$$\log \frac{V \,.\, N}{C' \,.\, \zeta R} + \frac{U_0}{\varepsilon R T} + \log \frac{P^2}{(F_0 - F_1) \,.\, T^{3/2}} = 0 \tag{16}$$

oder

$$x' + y \,.\, b + l' = 0. \tag{17}$$

Die beiden Flächeninhalte wurden wiederholt ausplanimetriert. Dem Werte $(F_0 - F_1)$ wurde dann wegen der anfangs besprochenen Unsicherheiten ein Fehler von $\pm$ 10 Proz. zuerteilt. Tabelle 1 gibt die Flächeninhalte wieder. In Tabelle 2 sind die gewählten Versuchsbedingungen mit Fehlerangabe zusammengestellt.

Hiermit sind alle Größen, aus denen sich b und l' in Gleichung (17) zusammensetzen, bekannt. Die Gleichungen (17) liefern für y den Wert $1{,}37 \pm 0{,}31$; die Wärmetönung U_0 beträgt hiernach 1,4 Kilokalorien.

Der angegebene Fehler $\pm 0{,}31$ von y ist mittlerer Fehler, das Resultat wird wahrscheinlich genauer sein als berichtet.

Tabelle 1.

ν	$F_0 \frac{mm^2}{4} =$	$F_1 \frac{mm^2}{4} =$	$(F_0 - F_1) \frac{mm^2}{4}$	
1	230	220	10	
2	230	213	17	
3	230	203	27	Fehler
4	228	218	10	± 10 Proz.
5	228	212	16	
6	228	208	20	
7	228	204	24	

Tabelle 2.

ν	t^0 Celsius	$p_{mm\,Hg}$
1	205 ± 1	$20{,}5 \pm 1$
2	210 ± 1	$23{,}4 \pm 1$
3	215 ± 1	$28{,}0 \pm 1$
4	727 ± 5	$43{,}6 \pm 1{,}5$
5	727 ± 5	$50{,}3 \pm 1{,}5$
6	727 ± 5	$57{,}7 \pm 1{,}5$
7	727 ± 5	$66{,}3 \pm 1{,}5$

Ein Teil der in dieser Arbeit benutzten Apparate ist aus Mitteln angeschafft worden, die Herrn Professor Franck vom Elektrophysik-Ausschuß zur Verfügung gestellt wurden. Hierfür erlauben wir uns unseren besten Dank auszusprechen.

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen Herrn Professor Franck für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit und die erteilten Ratschläge meinen herzlichen Dank zu sagen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

Lebenslauf.

Ich, Erich Koernicke, wurde als Sohn des jetzigen Rentners F. Koernicke am 8. Oktober 1898 in Zieko, Kreis Zerbst, geboren. Staatsangehöriger bin ich in Preußen.

Ich besuchte die humanistischen Gymnasien in Wittenberg und Zeitz und trat nach bestandener Notreifeprüfung im Juni 1917 in das Heer ein. Bis zum Schluß des Krieges war ich an der Front. Ostern 1919 konnte ich meine Studien der Mathematik und Physik beginnen, die ersten drei Semester in Jena, die weiteren in Göttingen.

Während meiner Studienzeit beteiligte ich mich vor allem bei folgenden Dozenten an Vorlesungen und Übungen:

Haußner, Koebe, Wien, W. Pauli in Jena,

Runge, Courant, Franck, Born, Reich in Göttingen.

Allen meinen verehrten Herren Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet.